

English language translation attached.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 735 461**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 07277**

(51) Int Cl⁶ : C 01 F 17/00, 11/02, C 01 G 3/06, 23/047, C 09 C 3/06,
1/00, C 08 J 3/20

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 19.06.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : SEGUELONG THIERRY et PETTINI
FABIENNE.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) **COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX ET DE TERBIUM ET SON UTILISATION COMME PIGMENT
COLORANT.**

(57) L'invention concerne un composé caractérisé en ce
qu'il répond à la formule globale $A(M, Tb)O_3$ dans laquelle
A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le ti-
tane, M et le terbium étant présents en solution solide.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ce composé
comme pigment colorant notamment pour la coloration de
matériaux tels que plastiques, peintures, lasures, caout-
choucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits
cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements
stratifiés.

FR 2 735 461 - A1



1

COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX ET DE TERBIUM ET SON
UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne un composé à base d'un alcalino-terreux et de terbium et son utilisation comme pigment colorant.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des
5 céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la compatibilité avec le milieu à colorer, la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un
10 pigment convenable.

Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement
15 réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments jaunes du type chromates ou antimoniates de plomb.

On voit donc que la recherche, le développement et finalement la mise à disposition de
20 nouveaux pigments minéraux de substitution constituent à ce jour un enjeu économique et industriel des plus importants.

L'objet de la présente invention est donc de fournir un pigment de substitution dans une gamme de couleur allant du jaune au rouge.

Dans ce but, le composé de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule
25 globale $A(M,Tb)O_3$ (1) dans laquelle A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le titane, M et le terbium étant présents en solution solide.

L'invention concerne aussi l'utilisation comme pigment coloré d'un composé tel que défini plus haut.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus
30 complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple concret mais non limitatif destiné à l'illustrer.

Les composés de l'invention répondent à la formule globale (1) qui a été donnée précédemment. A peut être plus particulièrement choisi parmi le baryum et le strontium.

Par ailleurs, le terbium est partiellement substituée par un élément M tel que défini plus haut. Selon l'invention, le terbium et l'élément M sont présent sous forme d'une solution solide.

Les proportions entre le terbium et l'autre élément M peuvent varier et elles sont
5 fixées en fonction de la couleur recherchée. Toutefois, généralement et pour bien avoir une solution solide de l'élément M dans le terbium, cet élément est présent dans une quantité telle que le rapport en % atomique $M/M+Tb$ est d'au plus 60%, plus particulièrement d'au plus 50%, le composé de l'invention pouvant alors être représenté par la formule $AM_xTb_{1-x}O_3$, avec $0 < x \leq 0,6$.

10 Le composé de l'invention présente par ailleurs, de préférence, une granulométrie (taille moyenne de particules) d'au plus $5\mu m$ et encore plus particulièrement d'au plus $1\mu m$.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé de l'invention peut comporter une couche enrobante à base d'au moins un oxyde
15 transparent. Le composé selon ce mode comprend donc un coeur constitué d'un produit de formule (1) tel que décrit ci-dessus et une couche périphérique à base de l'oxyde.

Ce composé a l'avantage de présenter une stabilité thermique améliorée ainsi qu'une meilleure stabilité chimique dans des milieux comme l'eau (à pH neutre, basique ou faiblement acide) et les solvants organiques.

20 Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le composé support sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit support. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente
25 description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes de type hydratés.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

L'oxyde transparent peut être plus particulièrement choisi parmi la silice, l'alumine, la zircone, le zircon, l'oxyde de titane et les oxydes de terres rares.

Par terre rare on entend ici les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les
30 éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

On notera que la couche périphérique enrobant le composé support peut ne pas
35 être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les composés selon ce mode de réalisation de l'invention sont constitués d'une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du support avant enrobage.

Les composés à couche d'oxyde présentent, de préférence, la même granulométrie que celle donnée plus haut.

Les composés de l'invention sont préparés par chamottage à une température de l'ordre de 1400°C. Les produits de départ qui sont utilisés dans les proportions stoechiométriques nécessaires sont des oxydes comme par exemple SnO_2 , TiO_2 , Tb_4O_7 . On peut utiliser aussi des carbonates ou des nitrates. Après la calcination, les produits obtenus peuvent être broyés. On peut remarquer à ce sujet que les composés de l'invention peuvent très facilement être désagglomérés si nécessaire pour obtenir la granulométrie mentionnée plus haut. Cette désagglomération peut se faire en utilisant des moyens de broyage doux tels que le broyage par jet d'air.

Un procédé de préparation des composés à couche enrobante peut consister à mettre en présence le composé formant support de formule ATbO_3 et un précurseur de l'oxyde formant couche, et à précipiter cet oxyde. Les procédés de précipitation des oxydes et les précurseurs à utiliser sont connus.

Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du support qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate ou bien encore une préparation par réaction du support, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le support, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le support, un sel d'aluminium et une base

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du support un sel de titane d'une part tel que TiCl_4 , TiOCl_2 ou TiOSO_4 , et une base d'autre part. On peut aussi opérer par hydrolyse d'un titanate d'alkyle.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par co-hydrolyse, dans une suspension aqueuse du support, d'un alcoolate de zirconium d'une part et d'un alcoolate de silicium d'autre part, et ceci en présence de fluorure de sodium NaF . On récupère le pigment ainsi formé puis on calcine ce pigment de manière à transformer la couche d'enrobage précipitée en une phase de zircon, NaF jouant alors un rôle de fondant aidant à réaliser ladite transformation à la température la plus basse possible.

Les composés décrits ci-dessus possèdent un très bon pouvoir de coloration et un très bon pouvoir opacifiant, et, de ce fait, conviennent à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques et peintures.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides. Les produits décrits conviennent tout particulièrement bien pour le chlorure de polyvinyle, le polypropylène et l'A.B.S.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les composés décrits conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

On peut également mettre en oeuvre les composés décrits dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides, les polyesters saturés tels que les P.E.T, P.B.T et les polyacétals tels que le P.O.M..

Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les composés décrits directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine. Ce dernier point constitue un avantage particulièrement important des composés décrits.

Ainsi, les composés décrits peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les composés décrits peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou

chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthanes; les résines époxy; les résines silicones.

5 Généralement, les composés décrits sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

On peut utiliser plus particulièrement les composés enrobés d'une couche d'oxyde transparent pour la coloration des matières céramiques, comme par exemple les porcelaines, les faïences et les grès, et ceci soit par coloration à coeur de la céramique (mélange physique entre la poudre céramique et le pigment), soit par coloration
10 uniquement de la surface de cette dernière au moyen de glaçures (compositions verrières de revêtement) contenant le pigment.

Dans cette application, la quantité de composés de l'invention ou de compositions à base de ces composés mise en oeuvre est généralement comprise entre 1 et 30% en poids par rapport soit à l'ensemble de la céramique, soit par rapport à la glaçure seule.

15 Les composés décrits peuvent aussi être utilisés pour la coloration d'un liant minéral.

Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise
20 et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau.

L'invention s'applique tout particulièrement à la coloration des ciments et bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, de sable et/ou de graviers.

Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type
25 alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans
30 ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistant aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou des cendres volantes et/ou du méta-kaolin.

On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

35 L'invention s'applique aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO₂, du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

L'invention s'applique enfin à la coloration du plâtre et des liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté (CaSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Enfin, les composés décrits sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, la teinture, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail.

La présente invention couvre enfin les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements stratifiés, qui comprennent des composés selon l'invention ou des compositions à base de ces composés.

Un exemple va maintenant être donné.

Dans cet exemple, les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sont données ici et pour le reste de la description dans le système CIE 1976 (L^* , a^* et b^*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont déterminées au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de $12,5 \text{ cm}^2$ de surface. Les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10° . Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

L^* donne une mesure de la réflectance (nuance clair/sombre) et varie ainsi de 100 (blanc) à 0 (noir).

a^* et b^* sont les valeurs des tendances colorées :

a^* positif = rouge

a^* négatif = vert

b^* positif = jaune

b^* négatif = bleu

L^* représente donc la variation du noir au blanc, a^* la variation du vert au rouge et b^* la variation du jaune au bleu.

Exemple

On prépare les produits par réaction en phase solide, par mélange dans un creuset d'agate, d'oxydes TiO_2 , Tb_4O_7 et SnO_2 (Rhône-Poulenc) et du carbonate BaCO_3 (Prolabo Rectapur) ou SrCO_3 dans les proportions stoechiométriques désirées. On pastille à $0,5 \text{ tonne/cm}^2$. On calcine sous oxygène suivant un cycle thermique en deux paliers l'un de 10h. à 1400°C puis l'autre de 5h. à 1000°C . Les pastilles obtenues

sont broyées en poudre et caractérisées par diffraction des rayons X et colorimétrie (Réflexion diffuse).

On donne dans le tableau ci-dessous les caractérisations colorimétriques des phases obtenues

5

Phase	L*	a*	b*
BaTb _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	63,56	35,63	68,41
BaTb _{0.8} Sn _{0.2} O ₃	80,51	6,23	85,38
SrTb _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	67,67	11,33	67,56
SrTb _{0.8} Sn _{0.2} O ₃	71,67	-5,03	63,28

Utilisation en plastique

Les produits sont incorporés dans une proportion de 1% en poids de poudre dans du polypropylène. On forme des éprouvettes par injection à 240°C. La mesure des coordonnées chromatiques est effectuée sur fond blanc. Les valeurs obtenues sont données ci-dessous.

10

Phase	L*	a*	b*
BaTb _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	50,55	16,19	42,55
BaTb _{0.8} Sn _{0.2} O ₃	62,47	-2,63	53,30

15

REVENDICATIONS

- 1 - Composé caractérisé en ce qu'il répond à la formule globale $A(M,Tb)O_3$ dans laquelle A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le titane, M et le terbium étant présents en solution solide.
- 2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M est présent dans une quantité telle que le rapport en % atomique $M/M+Tb$ est d'au plus 60%.
- 3 - Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une granulométrie d'au plus $5\mu m$.
- 4 - Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une couche enrobante à base d'au moins un oxyde transparent qui peut être plus particulièrement choisi parmi la silice, l'alumine, la zircone, le zircon, l'oxyde de titane et les oxydes de terres rares.
- 5 - Utilisation comme pigment coloré d'un composé selon l'une des revendications précédentes.
- 6 - Utilisation selon la revendication 5 du composé précité dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des liants minéraux et des revêtements stratifiés.
- 7 - Utilisation comme pigment coloré dans des céramiques ou des glaçures d'un composé selon la revendication 4.
- 8 - Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un composé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2735461

N° d'enregistrement
national

FA 516999

FR 9507277

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 654 507 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendication 3 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C01F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
26 Février 1996		Clement, J-P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 01.82 (FOMC13)

The invention concerns a compound characterized in that its global formula is $A(M,Tb)O_3$ (1), where A is at least one alkaline earth element and M is either tin or titanium, whereby element M and terbium are present in a solid solution.

The invention also concerns the use of the aforementioned compound as a colored pigment for materials such as plastics, paints, integrated surface coatings, rubber, ceramic, glazes, paper, ink, cosmetic products, dyes, mineral binders, and stratified surface coverings.

Alkaline earth- and terbium-based compound and its use as a coloring pigment

The present invention concerns an alkaline earth element- and terbium-based compound and its use as a colored pigment.

Colored mineral pigments are widely used in numerous industries, particularly in the paint, plastics and ceramic industries. For these applications, properties such as thermal and/or chemical stability, dispersability (the product's capacity to disperse adequately in a specific medium), compatibility with the medium that is to be colored, intrinsic color, coloration properties, and opacification properties, constitute particularly important criteria that must be taken into consideration in selecting a suitable colored pigment.

Unfortunately, most of the colored mineral pigments that are suitable and actually used industrially today for the aforementioned applications generally require the use of metals (particularly cadmium, lead, chrome, and cobalt) whose use is being increasingly restricted to the point of being banned altogether by the laws of many countries, owing to the toxicity of these metals, which is thought to be extremely high. One particularly egregious example of this problem is constituted by lead chromate and antimoniate yellow pigments.

Hence the development and (ultimately) commercialization of substitute colored mineral pigments is an extremely important economic and industrial challenge today.

Hence the purpose of the present invention is to provide a substitute colored pigment in a color range extending from yellow to red.

Toward this end, the compound according to the invention is characterized in that its global formula is $A(M,Tb)O_3$ (1) where A is at least one alkaline earth element and M is either tin or titanium, whereby element M and terbium are present in a solid solution.

The invention also concerns the use of a compound such as that defined above as a colored pigment.

Other characteristics, details and advantages of the invention will become more apparent on reading the description that follows, as well as the accompanying concrete but non-restrictive illustrative example.

The elements of the invention correspond to the global formula (1) that was mentioned above. The two preferred options are barium and strontium.¹

In addition, terbium is partially replaced by an element M as defined above. According to the invention, terbium and element M are present as a solid solution.

The ratio of terbium to the other element M can vary, and is determined by the target color. However, generally, and in the interest of obtaining a solid solution of element M in the terbium, element M is present in a quantity such that the atomic M/M+Tb ratio in percent is a maximum of 60 percent, and more particularly a maximum of 50 percent. And thus the compound according to the invention can be represented by the formula $Am_xTb_{1-x}O_3$ where $0 < x \leq 0.6$

10

The compound according to the invention preferably exhibits maximum granulometry (mean size of the particles) amounting to 5 μm , and more particularly 1 μm .

According to an embodiment of the invention, the compound according to the invention can integrate a cladding layer that is based on at least one transparent oxide. The compound according to this embodiment thus comprises a core consisting of the product having formula (1) such as that described above and a peripheral oxide based layer.

The advantage of this compound is that it exhibits improved thermal and chemical stability in media such as water (with neutral pH, base or slightly acid) and organic solvents.

In the present context, transparent oxide means an oxide which, after being deposited on the support compound in the form of a film of greater or lesser fineness, absorbs few or no luminous rays in the visible spectrum, in such a way that the intrinsic color of the support is not masked, or is only masked to a minimal extent. Moreover, the term oxide is used for convenience in the present text, but also refers to all hydrated oxides. These oxides (or hydrated oxides) can be amorphous and/or crystallized. The following transparent oxides can be used: silica, alumina, zirconia, zircon, titanium oxide and rare earth oxides.

In the present context, rare earth elements are defined as elements of the group constituted by yttrium and the elements in the periodic table whose atomic numbers range from 57 to 71. The periodic table referred to here is that published in *Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France* no. 1 (January 1966).

The peripheral cladding layer of the support compound does not necessarily have to be either seamless or homogenous. However, the compounds according to this embodiment of the invention are preferably composed of a uniform transparent oxide cladding whose thickness is controlled, so as to avoid altering the original color of the support prior to envelopment.

¹ Translator's note: The translation of this sentence is a surmise only as the counterpart French is a quasi- incoherent incomplete sentence and appears to be an error, since barium and strontium are not mentioned anywhere else in the document.

The oxide layer compounds according to the invention preferably exhibit the same granulometry as that described above.

The compounds according to the invention are prepared via "chamottage"² at a temperature of approximately 1400 °C. The requisite stoichiometric proportions of oxides such as SnO₂, TiO₂, and Tb₄O₇ are used as starting materials, although carbonates and nitrates can also be used.

Following calcination, the products obtained can be ground. In this regard, it should be noted that the compounds according to the invention can be readily dispersed if necessary, in order to obtain the granulometry mentioned above, using a gentle grinding method such as air-jet grinding.

One possible preparation procedure for cladding layer compounds is to combine the supporting compound having the formula AtbO₃ and a precursor of the oxide forming layer, and then precipitate this oxide. The oxide precipitation procedure and the precursors that are used for these processes are known.

15

The silica can be prepared in one of two ways: (a) via hydrolysis of an alkyl-silicate, and by then forming a reactive medium by combining water, alcohol, the support (which is then put into suspension), and possibly a base, and then adding the alkyl-silicate; or (b) via a reaction of the support, an alkaline silicate, and an acid.

20

If an alumina based layer is used, the support, an aluminate and an acid can be reacted, which causes the alumina to precipitate. This precipitation can also be obtained by combining the support, an aluminum salt and a base.

Alumina can also be formed by hydrolising an aluminum alchoolate.

25 As for titanium oxide, it can be precipitated either (a) by adding to an aqueous suspension of the support a titanium salt which is one part base and one part TiCl₄, TiOCl₂, or TiOSO₄; or (b) via hydrolysis of an alkyl titanate.

In the case of a zirconium oxide layer, co-hydrolisis can be realized involving (a) a zirconium alchoolate in an aqueous suspension of the support; and (b) a silica alchoolate, in the presence of sodium NaF fluoride. Following recovery of the pigment thus formed, the pigment is calcinated in such a way as to transform the precipitated cladding layer into a zircon phase, whereby NaF acts as a flux that allows for realization of said transformation at the lowest possible temperature.

The compounds described above have very good coloration and opacification properties, thus making these compounds suitable for use as pigments in numerous products such as plastic and paint, and more specifically for coloring plastics, which can be either thermoplastic or thermosetting materials.

² Translator's note: There is apparently no English equivalent for this term, which refers to a specific type of thermal treatment in the solid phase.

Following are some examples, of a strictly illustrative nature, of thermoplastic resins that can be colored according to the invention: polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, polystyrene, copolymers, styrene butadiene, styrene-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS); acrylic polymers (particularly methyl polymethacrylate); polyolefins such as polyethylene, polypropylene, polybutene, and polymethylpentene; and cellulose derivatives such as cellulose acetate, cellulose acetobutyrate, ethylcellulose and polyamides. The compounds described are particularly suitable for polyvinyl chloride, polypropylene and ABS.

Examples of thermosetting resins for which the compounds described are also suitable include phenoplasts, aminoplasts (particularly the urea-formol copolymers, and melamine formol), epoxy resins, and thermosetting polyesters.

The compounds described can also be used in conjunction with special polymers such as fluorinated polymers, and the following in particular: polytetrafluoroethylene (PTFE), polycarbonates, silicone elastomers, polyimides, saturated polyesters such as PET and PBT, and polyacetals such as POM.

20 The compounds described can be used directly in powdered form for this specific plastic coloration application. In a preferred embodiment according to the invention, the compounds described can be used in a predispersed form, one example of this being a premixture partially composed of resin, in the form of a concentrated paste or liquid, which allows for the compounds to be added at any stage in the resin production process. This latter characteristic is a particularly major advantage of the compounds described.

Hence the compounds described can be incorporated into plastics such as those mentioned above in amounts ranging from 0.01-5% by weight of the final product, and thus 40-70% by weight in a concentrate.

The compounds described can also be used for paint and integrated surface coatings, and specifically in the following resins: alkyd resins, the most common of such products being alkyd paints; modified oil based long or short resins;³ acrylic resins derived from esters of acrylic acid (methylic or ethylic) and methacrylic acid, in some cases copolymerised with ethyl acrylate, ethyl-2-hexyl or butyl; vinyl resins such as polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, and the copolymers vinyl chloride, vinyl acetate and vinylidene chloride; aminoplast and phenolic resins (usually in modified form); polyester, polyurethane, epoxy, and silicone resins.

In most cases the compounds described comprise 5-30% by weight of paint and 0.1-5% by weight of integrated surface coatings.

Compounds with a transparent oxide cladding layer can also be used to color ceramic materials such as porcelain, earthenware, and stoneware, either by integrating the pigment into the ceramic material via a physical mixture of the ceramic powder and the pigment, or by simply applying the pigment to the ceramic surface using glazes (vitreous surface coating) containing the pigment.

³ Translator's note: *sic* in the French (long or short resins). It is unclear how this is meant.

In this application, the compounds according to the invention or a product that is based on the compounds according to the invention generally account for 1-30% either of the weight of the ceramic or the glaze alone.

15

The compounds described can also be used to color a mineral binder, which can be a hydraulic binder, an air-hardened binder, plaster, an anhydrous calcium sulfate binder, or a partially hydrated calcium sulfate binder.

Hydraulic binder means any substance that hardens (via the formation of insoluble hydrates) when water is added.

The invention also applies to the coloration of cement and of course to cement-based concrete to which water, sand and/or gravel is added.

The cement according to the invention can be, for example, alumina cement, which means any cement that contains a relatively high proportion of alumina, an aluminate, or both. One example of such a product is calcium aluminate, specifically the type known as Secar.

Silicate cement can also be used, particularly calcium silicate cements such as Portland cement, including very fast hardening or fast hardening Portland cement, white cements, sulfate resistant cements, and cements containing blast furnace slag and/or fly ash and/or metakaolin.

Other types of cements that can be used include hemihydrate cements, calcium sulfate cements, and magnesium cements, which are commonly referred to as Sorel cement.

35 The invention can also be applied to the coloration of calcium/magnesium oxide or hydroxide binders that harden on contact with ambient air via the action of CO₂.

The invention can also be used to color plaster as well as anhydrous or partially hydrated calcium sulfate.

The compounds described are also suitable for rubber industry applications, particularly for floor coverings; paper industry applications; printing ink applications; cosmetics applications; and numerous other applications such as (but not limited to) dyes, leather finishings, and stratified coverings for kitchens and other work surfaces.

The present invention can also be used for composite colored materials – e.g. plastics, paints, integrated surface coatings, rubber, ceramic, glaze, paper, ink, cosmetic products, dye, mineral binders, and stratified surface coverings – that comprise compounds according to the invention or composites that are based on these compounds.

Following is an example of this.

15 In this example, the chromatic coordinates L^* , a^* and b^* are given here, and the remainder are derived from the description in the CIE 1976 (L , a^* and b^*) system as defined by the Commission Internationale d'Eclairage and listed in Recueil des Normes Françaises (AFNOR), colorimetric color no. XQ8-12 (1983). These coordinates are established on the basis of a colorimetry system that is marketed by Pacific Scientific. The nature of the illuminant is D65. The observation surface is a disc with a surface area of 12.5 square centimeters. The observation conditions are the equivalent of visualization at a 10 degree viewing angle. The specular element is not included in the measurements given here.

L^* represents the reflectance measurement (light to dark) and varies from 100 for white and 0 for black.

25 a^* and b^* are the values for colored hues, as follows:

a^* positive = red; a^* negative = green; b^* positive = yellow; b^* negative = blue.

30 Thus L^* represents the black to white range, a^* the green to red range, and b^* the yellow to blue range.

Example :

The products are prepared by reacting them in the solid phase, by mixing, in a crucible, TiO_2 , Tb_4O_7 , and SnO_2 (from Rhone-Poulenc) and $BaCO_3$ carbonate (from Prolabo Rectapur) or $SrCO_3$, in the desired stoichiometric proportions. Pelleting is then realized on the basis of 0.5 tons/square centimeter. Oxygenated calcination is then realized using a two-stage thermal cycle, one being 10 hours at 1400 °C, and the other being 5 hours at 1000 °C. The pellets thus obtained are ground into a powder and characterized via colorimetry and X-ray diffraction (diffuse reflection).

The following table shows the colorimetric characterizations for the phases obtained.

Phase	L^*	a^*	b^*
$BaTb_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	63.56	35.63	68.41
$BaTb_{0.8}Sn_{0.2}O_3$	80.51	6.23	85.38
$SrTb_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	67.67	11.33	67.56
$SrTb_{0.8}Sn_{0.2}O_3$	71.67	-5.03	63.28

Use in plastics

The products are incorporated into polypropylene in a proportion amounting to 1% by powder weight, and specimens are formed via injection at 240 °C. The chromatic coordinates are measured against a white background, and the following values are obtained:

Phase	L^*	a^*	b^*
-------	-------	-------	-------

BaTb _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	50.55	16.19	42.55
BaTb _{0.8} Sn _{0.2} O ₃	62.47	-2.63	53.30

Claims

- 1 – Compound characterized in that its global formula is A(M,Tb)₀₃, where A is an alkaline earth element and M is tin or titanium, whereby M and terbium are present in a solid solution.
- 2 – Compound according to claim 1, characterized in that element M is present in a quantity such that the atomic M/M+Tb ratio is a maximum of 60 percent.

- 10
- 3 – Compound according to claims 1 or 2, characterized in that the compound exhibits a granulometry that does not exceed 5 µm.

- 4 – Compound according to one of the previous claims, characterized in that the compound comprises a cladding layer that is based on at least one transparent oxide, which can be in particular silica, alumina, zirconia, zircon, a titanium oxide or a rare earth oxide.

- 5 – Use as a colored pigment of a compound according to one of the preceding claims

- 6 – Use, according to claim 5, of the aforementioned compound in plastics, paints, integrated surface coatings, rubber, paper, dyes, mineral binders, and stratified surface coverings.

- 25
- 7 – Use of a compound, according to claim 4, as a colored pigment in ceramic materials or glazes.

- 8 – Composite colored materials, particularly plastics, paints, integrated surface coverings, rubber, ceramic, glazes, paper, ink, cosmetic products, dyes, mineral binders, and stratified surface coverings, characterized in that these materials integrate a compound such as that defined in one of the claims 1-4.